

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 6 日 Jun. 26, 2003
Date of Application:

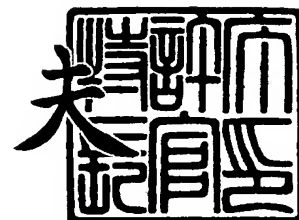
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 8 2 9 1 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 8 2 9 1 6]

出 願 人 日本表面化学株式会社 Nihon Hyomen Kagaku Kabushiki Kaisha
Applicant(s): 木田精工株式会社 Kida Seiko Kabushiki Kaisha

2 0 0 3 年 8 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PS47838

【提出日】 平成15年 6月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 1 1 3 6 日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内

 【氏名】 関口 修

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 1 1 3 6 日本表面化学株式会社茅ヶ崎工場内

 【氏名】 臼井 繁隆

【特許出願人】

 【識別番号】 000232656

 【氏名又は名称】 日本表面化学株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 592190486

 【氏名又は名称】 木田精工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100067817

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 倉内 基弘

 【電話番号】 03-3273-6436

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085774

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 風間 弘志

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-325097

【出願日】 平成14年11月 8日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010733

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010799

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ性亜鉛系めっき液への亜鉛イオン供給方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を直接にまたは間接的に電氣的に接触させ、これらの亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を揺動、振動または回転させて亜鉛イオン供給源からの亜鉛溶解を促進させることを特徴とするアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【請求項 2】 亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を同一容器に入れ直接接触させ、前記容器を揺動、振動または回転させて亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を容器内で動かすことにより亜鉛溶解を促進させることを特徴とする請求項 1 のアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【請求項 3】 亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属をそれぞれ別容器に置いてこれらの容器を導電体で接続し、前記両容器を揺動、振動または回転させて亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を容器内で動かすことにより亜鉛溶解を促進させることを特徴とするアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【請求項 4】 亜鉛イオン供給源が亜鉛、亜鉛合金、亜鉛より貴な金属を表面にめっきまたは接触させた亜鉛または亜鉛合金から選択された 1 種以上であり、亜鉛溶解促進金属が 1) 亜鉛より貴な金属または、2) 亜鉛より貴な金属と鉄、コバルト、ニッケル、炭素、ケイ素、マンガン、クロム、モリブデンまたはタングステンとから選択される 1 種以上との接触した物または、3) 亜鉛より貴な金属と鉄、コバルト、ニッケル、炭素、ケイ素、マンガン、クロム、モリブデンまたはタングステンとから選択される 1 種以上を分散した物または、4) 亜鉛より貴な金属と鉄、コバルト、ニッケル、炭素、ケイ素、マンガン、クロム、モリブデンまたはタングステンとから選択される 1 種以上を合金化した物または、5) 前記 1) ～ 4) から選択される 2 種以上の複合物または混合物である請求項 1 ～ 3 のいずれかのアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【請求項 5】 めっき液の亜鉛イオン濃度分析結果に連動して、亜鉛イオン供給源と溶解促進金属の一方または両方とめっき液の接触量を制御し、めっき液中の亜鉛イオン濃度を調整することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかのアル

カリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【請求項 6】 めっき液の亜鉛イオン濃度分析結果に連動して、亜鉛イオン供給源と溶解促進金属の一方または両方とめっき液の接触量を制御し、めっき液中の亜鉛イオン濃度を調整することを特徴とする請求項 4 のアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ性亜鉛系めっき液への亜鉛イオン供給方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一般部品の電気亜鉛めっきは、耐食性、均一電着性、環境問題などに優れたノーシアンアルカリ性のジンケート浴（以下ジンケート浴という）が拡大普及している。しかしながら、ジンケート浴は陽極に用いる金属亜鉛が不均一に不動態化するために、陰極電流密度分布の変動が大きくなり、めっきの膜厚、光沢、皮膜物性等に悪影響し、また、亜鉛の不動態化により生成する酸化物等不溶性物質（陽極スライムという）がめっき液を汚染するなど、亜鉛陽極の不動態化現象はめっき品質の劣化をおこす要因になっている。このことから、亜鉛めっきの品質は陽極の管理次第と極論されるほどである。

【 0 0 0 3 】

この亜鉛陽極によるめっき液への悪影響を避けるために、不溶性陽極を使用し、めっき液への亜鉛イオン供給をめっき陽極以外から行う方法が提案されている。例えば特公昭 5 8 - 6 7 9 2 号のように別槽溶解（溶解槽）で亜鉛と亜鉛より水素過電圧の大きい金属とを対極として接続し亜鉛溶解を促進させる方法も取り入れられてきた。しかしながらこの亜鉛イオン溶解は速度が遅いため大きな溶解槽を必要とするばかりか、時間経過とともに亜鉛の表面の不活性化が進み亜鉛溶解速度が極度に遅くなるため、亜鉛イオンを定量的に溶解させる管理が困難という弱点があった。また、特開昭 5 7 - 1 4 9 4 9 8 号のように亜鉛を陽極とした

電解による方法は、溶解速度を速めるために陽極電流を高くすると陽極亜鉛の不動態化が起こるため、亜鉛イオン溶解速度が十分に得られないばかりか、亜鉛めっきと同程度の電力を余分に必要とするなどの問題点があった。

【0004】

【特許文献1】

特公昭58-6792号公報

【特許文献2】

特開昭57-149498号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

アルカリ性亜鉛系めっき液の亜鉛イオン濃度を安定的に維持管理するために、亜鉛イオン供給速度を亜鉛イオン消耗速度より速くし、しかもその溶解速度を安定化させ、制御することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、前記の課題を解決するために鋭意研究の結果、亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を直接にまたは間接的に電氣的に接触させ、これらの亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を揺動、振動または回転させて亜鉛イオン供給源からの亜鉛溶解を促進させることを特徴とするアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法を想到するに至った。

より具体的には、亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を同一容器に入れ直接接触させるか、またはそれぞれ別容器に置いてそれらの容器を導電体で接続し、前記容器を揺動、振動または回転させて亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を容器内で動かすことにより亜鉛溶解を促進させることを特徴とするアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法を想到するに至った。

さらに詳しくは、本発明は、亜鉛イオン供給源として亜鉛、亜鉛合金、亜鉛より貴な金属を表面にめっきまたは接触させた亜鉛または亜鉛合金から選択された1種以上を用い、亜鉛溶解促進金属として1) 亜鉛より貴な金属または、2) 亜鉛より貴な金属と鉄、コバルト、ニッケル、炭素、ケイ素、マンガン、クロム、

モリブデンまたはタングステンとから選択される 1 種以上と接触した物または、
3) 亜鉛より貴な金属と鉄、コバルト、ニッケル、炭素、ケイ素、マンガン、クロム、モリブデンまたはタングステンとから選択される 1 種以上を分散した物または、
4) 亜鉛より貴な金属と鉄、コバルト、ニッケル、炭素、ケイ素、マンガン、クロム、モリブデンまたはタングステンとから選択される 1 種以上を合金化した物または、
5) 前記 1) ~ 4) から選択される 2 種以上の複合物または混合物を用い、前記方法を実施するアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法により、亜鉛溶解速度を従来の数倍に速くし、しかも溶解速度を高いレベルで安定させることができることを見だし本発明に至った。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の亜鉛イオン供給方法が適用されるアルカリ性亜鉛系めっきは、ジンケート浴亜鉛めっき、シアン浴亜鉛めっき、アルカリ性の亜鉛系合金めっき（亜鉛-鉄合金めっき、亜鉛-コバルト合金めっき、亜鉛-ニッケル、亜鉛-マンガンなど）、アルカリ性亜鉛系コンポジットめっき（亜鉛-シリカ、亜鉛-樹脂など）であるが、最も効果の大きいのはジンケート浴亜鉛めっきである。

【0008】

本発明はアルカリ性亜鉛系めっき液中に亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属との水素過電圧の差を利用して亜鉛溶解する方法であり、これまでより亜鉛溶解速度を大幅に改善する亜鉛溶解促進金属を見出し、更に、亜鉛イオン供給源および亜鉛溶解促進金属を容器に入れ揺動、振動または回転などにより動かすことにより、表面の液かくはんおよび共擦れにより表面を活性化させ、亜鉛溶解速度を従来よりも大幅に高速化し、しかも、従来のような経時での溶解速度低下を起こすことなく安定して高速の溶解速度を維持し、めっき液の亜鉛イオン濃度の維持管理を容易にしたものである。

【0009】

本発明の亜鉛イオン供給源としては、金属亜鉛でもよいが、溶解速度を速くするためには亜鉛と亜鉛より貴な金属、例えば鉄、ニッケル、コバルト、銅、銀、白金、金などの合金を用いるか、あるいは亜鉛表面に亜鉛より貴な金属、例えば

鉄、ニッケル、コバルト、銅、銀、白金、金を置換やめっきなどで付着させたものを使用できる。

【0010】

本発明の亜鉛溶解促進金属としては1) 亜鉛より貴な金属または、2) 亜鉛より貴な金属と鉄、コバルト、ニッケル、炭素、ケイ素、マンガン、クロム、モリブデンまたはタングステンとから選択される1種以上との接触した物または、3) 亜鉛より貴な金属と鉄、コバルト、ニッケル、炭素、ケイ素、マンガン、クロム、モリブデンまたはタングステンとから選択される1種以上を分散した物または、4) 亜鉛より貴な金属と鉄、コバルト、ニッケル、炭素、ケイ素、マンガン、クロム、モリブデンまたはタングステンとから選択される1種以上を合金化した物または、5) 前記1)～4) から選択される2種以上の複合物または混合物を用いることができる。ここで3) または4) に使用する鉄、クロム、モリブデン、タングステンは酸化物も有効である。

【0011】

亜鉛溶解促進金属の具体的な例を挙げると、亜鉛より貴な金属としてはほとんどのものが有効であるが経済的な面から鉄、ニッケル、コバルトなどが特に有利であり、炭素を合金、分散または接触する金属の例としては、炭素を含浸した金属（合金）、表面を酸などで溶解し炭素が表面に付着した浸炭鋼（合金と接触複合）、ネズミ鉄または可鍛鉄鉄物などの鉄物（合金と分散の複合）、亜鉛より貴な金属上への炭素分散銅めっき（分散と接触の複合）、炭素分散ニッケルめっき（分散と接触の複合）、炭素分散コバルトめっき（分散と接触の複合）、炭素表面への鉄、ニッケル、コバルト、銅、銀、白金、金などのめっき（いずれも接触）があり、クロムとモリブデン、鉄の1種以上を含有するものには、亜鉛より貴な金属上への酸化クロム、酸化モリブデン、酸化鉄の付着（接触）、亜鉛より貴な金属上への酸化クロム、酸化モリブデン、酸化鉄などを分散させた分散鉄めっき、分散銅めっき、分散ニッケルめっき、分散コバルトめっき（いずれも分散と接触の複合）およびクロムモリブデン鋼（合金）などがある。

【0012】

これらの亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を同一容器に入れ直接接触させ

るかまたはそれぞれ別容器にいてこれらの容器を互いに導電体で接続し、この容器を揺動、振動または回転などにより亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を動かし、液のかくはんと金属表面の共擦れを起こし亜鉛溶解速度を大きく促進させ、さらに、亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属の表面の活性化状態を共擦れにより維持して、その溶解速度を高いレベルで持続することを可能にする。

【0013】

本発明に使用する容器の形状および材質は亜鉛イオン供給源、亜鉛溶解促進金属の受け皿となるものであれば特に特定するものでないが例を挙げるとバスケット、バレルなどの容器に本発明の亜鉛溶解促進金属である鉄、鉄铸件を使用することも有効である。また亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属の大きさ、形状は特に指定するものでないが、亜鉛イオン溶解量を多くするためにはそれぞれの表面積の大きい方が有利であり、揺動、振動または回転などの処理も容易になる。また、亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属の表面積比は厳密なものではなく、亜鉛イオン供給源の表面積は溶解により常に変動するものであり特定できない。

【0014】

このようにしてめっき液への亜鉛イオン溶解が促進させ、めっき作業による亜鉛イオン消費速度を上回る亜鉛イオン溶解速度を確保することにより、めっき液中の亜鉛イオンの分析結果と亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属のいずれかまたは両方とめっき液との接触量を連動制御することにより、アルカリ性亜鉛めっき浴の亜鉛イオン濃度維持を自動管理可能にし、亜鉛めっき製品の品質安定化に貢献するものである。

【0015】

【実施例】

以下、アルカリ性亜鉛系めっき液への亜鉛イオン溶解を本発明の代表的方法である容器の回転により行う実施例を、回転を止めて溶解させる比較例と共に記載する。

亜鉛溶解の試験は、めっき液をめっき槽（3 L）から溶解槽（2 L）へオーバーフローさせ、溶解槽からろ過器を通してめっき槽に戻すシステムとし、めっき槽には温度調節装置とバレルめっき装置を設け、溶解槽にはプラスチック製の回

転ミニバレル装置 (5 rpm) を取り付け行った (実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 12)。また溶解槽に亜鉛供給源を電気メッキ用プラスチック製のミニバレル、亜鉛溶解促進金属をプラスチック製の電気メッキ用ミニバレルに入れ、両バレルの内容物を電導体で接続した (実施例 11 ~ 14、比較例 13 ~ 16)。

めっき液は、下記に示すジンケート亜鉛めっき浴、シアン亜鉛めっき浴、アルカリ性亜鉛-鉄合金めっき浴、アルカリ性亜鉛-ニッケルめっき浴を用い、亜鉛溶解槽の回転ミニバレル内に、次に示す亜鉛イオン供給源と溶解促進金属をほぼ同じ面積量だけ入れて亜鉛を溶解させ、めっき液中の亜鉛イオン濃度が 2 g/L 上昇した時点で溶解槽のめっき液中からバレルを空中に出し亜鉛溶解を中止させる。続いて、めっき液中の亜鉛イオンを亜鉛めっきの電着により 2 g/L 減少させてから、再び、空中に出していたバレルをめっき液に浸漬してめっき液中の亜鉛イオンを 2 g/L 増加させる。この操作を繰り返し、初回の 2 g/L 溶解する時間と、5 回目の操作後の 2 g/L 増加する時間を、本発明のバレルを回転させた場合を比較例として静止させたままの場合とで比較した。

なお、亜鉛イオン濃度の分析は 30 分毎に行い、480 分で 2 g/L 上昇しないものは増加無し中止とした。

【0016】

- 亜鉛イオン供給源 A. 亜鉛粒 (直径 3 ~ 8 ミリ)
 B. 鉄置換亜鉛粒 (直径 3 ~ 8 ミリ)
 C. ニッケル置換亜鉛粒 (直径 3 ~ 8 ミリ)

- 溶解促進金属 ① 鉄粒 (径約 8 mm)
 ② コバルトめっき鉄粒 (直径約 8 mm)
 ③ 炭素分散コバルトめっき粒 (直径約 8 mm)
 ④ 鉄铸件粒 (経 15 ~ 30 mm ネズミ鉄)
 ⑤ クロムモリブデン鋼チップ (約 5 ミリ角)
 ⑥ なし

めっき液

ジンケート浴亜鉛めっき

亜鉛イオン	1 0 g / L
苛性ソーダ	1 2 0 g / L

シアン浴亜鉛めっき

亜鉛イオン	2 0 g / L
苛性ソーダ	6 0 g / L
青化ソーダ	4 5 g / L

亜鉛－鉄合金めっき

亜鉛イオン	1 8 g / L
鉄イオン	0 . 3 g / L
苛性ソーダ	1 2 0 g / L
ベース R	1 0 0 g / L

(日本表面化学製錯化剤)

亜鉛－ニッケル合金めっき

亜鉛イオン	1 0 g / L
ニッケルイオン	1 . 8 g / L
苛性ソーダ	1 2 0 g / L
N I - T	1 0 0 g / L

(日本表面化学製錯化剤)

【 0 0 1 7 】

亜鉛供給源と亜鉛溶解促進金属を直接接触させた例を実施例 1 ～ 1 0、比較例 1 ～ 1 2 の結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 8 】

【表 1】

	亜鉛供給源-溶解促進金属 直接接触	バレル回転	初回溶解速度	5回目溶解速度
ジンケート浴亜鉛めっき				
実施例 1	A-①	有り	360分	360分
比較例 1	A-①	無し	480分亜鉛濃度増加なし中止	
実施例 2	A-②	有り	300分	300分
比較例 2	A-②	無し	480分亜鉛濃度増加なし中止	
実施例 3	A-③	有り	120分	120分
比較例 3	A-③	無し	180分	240分
実施例 4	A-④	有り	180分	180分
比較例 4	A-④	無し	240分	360分
実施例 5	B-①	有り	120分	120分
比較例 5	B-①	無し	180分	270分
実施例 6	C-①	有り	120分	120分
比較例 6	C-①	無し	150分	210分
比較例 7	A-⑥	有り	480分亜鉛濃度増加なし中止	
比較例 8	A-⑥	無し	480分亜鉛濃度増加なし中止	
シアン浴亜鉛めっき				
実施例 7	A-②	有り	300分	300分
比較例 9	A-②	無し	420分	450分
亜鉛-鉄合金めっき				
実施例 8	B-①	有り	90分	90分
比較例 10	B-①	無し	120分	180分
亜鉛-ニッケル合金めっき				
実施例 9	A-⑤	有り	60分	60分
比較例 11	A-⑤	無し	120分	150分
実施例 10	C-⑤	有り	60分	60分
比較例 12	C-⑤	無し	90分	120分

【0019】

亜鉛供給源と亜鉛溶解促進金属を別々の金属容器に入れ導電体で結線した例を示す実施例 11～14、比較例 13～16 の結果を表 2 に示す。

【0020】

【表 2】

ジンケート浴 亜鉛めっき	亜鉛供給源-溶解促進金属 電導体結線	パレル回転	初回溶解速度	5回目溶解速度
実施例 11	A - ①	有り	450分	450分
比較例 13	A - ①	無し	480分	亜鉛濃度増加なし中止
実施例 12	A - ②	有り	360分	360分
比較例 14	A - ②	無し	480分	亜鉛濃度増加なし中止
実施例 13	A - ③	有り	180分	180分
比較例 15	A - ③	無し	300分	480分
実施例 14	A - ④	有り	210分	210分
比較例 16	A - ④	無し	330分	450分

【0021】

【発明の効果】

以上の実施例のように、亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を接触させ、それを回転、揺動などによる動かすことにより、亜鉛の溶解は大幅に加速し、しかも安定的に溶解することがわかる。これにより、亜鉛溶解槽の規模を小さくし省スペース化を可能にするばかりか、溶解槽の亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属のいずれかまたは両方のめっき液との接触量を制御することにより、亜鉛イオン濃度を安定に維持管理し、品質信頼性の高い亜鉛めっき製品を提供することを可能にした。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 亜鉛溶解を促進させることにより亜鉛イオン供給を能率良く実施する方法を提供する。

【解決手段】 亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を同一容器に入れ直接接触させるか、またはそれぞれ別容器にいて導電体で接続し、前記容器を揺動、振動または回転させて亜鉛イオン供給源と亜鉛溶解促進金属を容器内で動かすことにより亜鉛溶解を促進させることを特徴とするアルカリ性亜鉛系めっき浴への亜鉛イオン供給方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 8 2 9 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 3 2 6 5 6]

- | | |
|-----------|-----------------------|
| 1 . 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 7 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都新宿区市谷本村町 2 番 1 1 号 |
| 氏 名 | 日本表面化学株式会社 |
| | |
| 2 . 変更年月日 | 2 0 0 2 年 8 月 1 2 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都新宿区四谷 3 丁目 1 3 番 |
| 氏 名 | 日本表面化学株式会社 |

特願 2 0 0 3 - 1 8 2 9 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 1 9 0 4 8 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 2 年 9 月 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府八尾市高砂町 3 丁目 8 0 番地

氏 名

木田精工株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 7 年 2 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府羽曳野市駒ヶ谷 5 番地の 3 4

氏 名

木田精工株式会社